

PAT-NO: JP409208890A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09208890 A  
TITLE: RUBBER ARTICLE  
PUBN-DATE: August 12, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUMOTO, MAKOTO  
SHIMOZU, HIROYOSHI  
URABE, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA SILICONE CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08021508

APPL-DATE: February 7, 1996

INT-CL (IPC): C09D155/00, B32B025/08 , C08F290/06 , C08G077/20

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber article which is excellent in weatherability, resistances to water and heat, soundproofness, nonstickiness, freezing prevention, slipperiness, and abrasion resistance by coating the surface of a rubber article with a specific polyorganosiloxane emulsion which is not detrimental to a safe and clean environment.

SOLUTION: This rubber article is obtd. by coating the surface of a rubber article with a modified polyorganosiloxane emulsion which is obtd. by polymerizing 99-10 pts.wt. monomer component (IV) comprising 19.50-99.5wt.% alkyl (meth)acrylate (a) having a 1-10C alkyl group, 0.5-50wt.% ethylenically unsatd. carboxylic acid (b), and 0-80wt.% other copolymerizable

monomers (c),  
the sum of monomers (a), (b), and (c) being 100wt.%, in the presence  
of a  
water-base emulsion of 1-90 pts.wt. polyorganosiloxane polymer (III)  
obtd. by  
the polycondensation of an organosiloxane and a graft cross-linker in  
a wt.  
ratio of (99.98:0.02)-(80:20), the sum of components III and IV being  
100  
pts.wt.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-090098

DERWENT-WEEK: 199809

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber articles e.g. for gaskets - are  
manufactured by applying modified poly:organo:siloxane emulsion  
on particle surface, have improved water, heat and  
wear resistance.

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA SILICONE KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0021508 (February 7, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 09208890 A</u>	August 12, 1997	N/A
999 C09D 155/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 09208890A	N/A	1996JP-0021508
February 7, 1996		

INT-CL (IPC): B32B025/08, C08F290/06 , C08G077/20 , C09D155/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09208890A

BASIC-ABSTRACT:

A rubber article comprises applying on the surface of the article a modified polyorganosiloxane emulsion obtained by polymerising (IV) 99-100 pts.wt. of a monomer component consisting of: (a) 19.5-99.5 wt.% of an acrylic acid alkyl ester and/or a methacrylic acid alkyl ester with 1-10C alkyl group; (b) 0.5-50 wt.% of an ethylenic unsaturated carboxylic acid; and (c) 0-80 wt.% of another monomer copolymerisable with (a) and (b) with (a) + (b) + (c) = 100 wt.% in the

presence of an aqueous dispersion of (III) 1-90 pts. wt. (non-volatile component) of a polyorganosiloxane polymer obtained by polycondensation of (I) an organosiloxane and (II) 0.02-20 wt.% of a graft crosslinking agent per total of components (I) and (II).

USE - The rubber articles are useful for O-rings, gaskets, packings and rubber hoses, especially car weatherstrips.

ADVANTAGE - The rubber articles have excellent long-lasting weather, water, heat and wear resistance, sound proof properties, non-solidifying properties, antifreezing properties and lubricity without loss of working-environmental safety.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RUBBER ARTICLE GASKET MANUFACTURE APPLY MODIFIED POLY ORGANO

SILOXANE EMULSION PARTICLE SURFACE IMPROVE WATER HEAT WEAR RESISTANCE

DERWENT-CLASS: A14 A26 A82 G02 P73

CPI-CODES: A04-F01A1; A06-A00E1; A07-B; A10-C03B; A12-B07; G02-A05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1737U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; D01 ; G0340\*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D63 F41 F89 D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 H0146 ;  
R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76  
D88  
H0146 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53  
D58  
D60 D83 F36 F35 H0146 ; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01  
D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D87 F41 F89 H0146 ; R00479 G0384  
G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89  
H0146 ; G0384\*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63  
F41 F89 D11 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 H0146 ; G0022\*R  
D01 D51 D53 D60 F35\*R D12 D10 H0146 ; G0022\*R D01 D51 D53 D12 D10  
D27 D11 D18\*R D19 D18 D76 D58 H0146 ; P1445\*R F81 Si 4A ; H0011\*R  
; H0088 H0011 ; M9999 M2073 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208890

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 155/00	PGZ		C 0 9 D 155/00	PGZ
B 3 2 B 25/08			B 3 2 B 25/08	
// C 0 8 F 290/06	MR Y		C 0 8 F 290/06	MR Y
C 0 8 G 77/20	NUG		C 0 8 G 77/20	NUG

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-21508

(22)出願日 平成8年(1996)2月7日

(71)出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(72)発明者 松本 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 下津 弘義

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 占部 孝

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

(54)【発明の名称】 ゴム物品

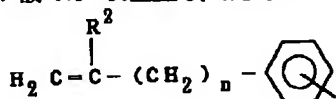
(57)【要約】

【課題】 環境の安全性や衛生を損なうことのない特定のポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、各種のゴム物品の表面に塗布して得られ、耐候性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性などの優れた特性を有するゴム物品を提供する。

【解決手段】 本発明のゴム物品は、各種のゴム物品に、オルガノシロキサン(I)にグラフト交叉剤(II)を、(I)と(II)成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)1~90重量部(固形分)の水性分散体の存在下に、(a)アルキル基の炭素数が1~10の(メタ)アクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b)エチレン系不飽和カルボン酸0.5~50重量%、および(c)共重合可能な他の単量体0~80%からなる単量体成分(IV)99~10重量部を重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、表面塗布して得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) 成分と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および \*



(式中、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数 1~6のアルキル基、nは 0~12の整数を示す。) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である請求項1記載のゴム物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重縮合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを表面に塗布してなるゴム物品に係わり、特に耐候性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性などに優れた、ウェザーストリップのようなゴム物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、各種ゴム材料がウェザーストリップとして使用されている。そして、このようなウェザーストリップは、耐候性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性を向上させるために、シリコーンで表面処理することが知られている。

【0003】一般にウェザーストリップの表面処理剤としては、エボキシシランとアミノシランとの反応生成物または混合物 (例えば特開昭 52-12394号公報、同54-43891号公報、同54-90375号公報、同56-78960号公報、同61-159427号公報、特開平2-23763号公報参照) やシリコーンレジンを使用することが知られているが、これらの公報に示されている組成物は通常有機溶剤溶液であるため、使用の際に安全衛生上の問題や有機溶剤の引火性に起因する取扱いの難しさの問題があり、また自然環境に及ぼす影響が大きいという問題がある。そのため、有機溶剤を使用しない水性エマルジョンタイプのコーティング剤の開発が求められている。

【0004】一方、従来から離型剤、脱出し剤、繊維処理剤として、シリコーンエマルジョンが広く用いられているが、これらのものをウェザーストリップ用のコーティング剤として用いた場合、耐久性、密着性に乏しい。また、高耐久性を有するとされるアミノ官能性シリコーンエマルジョン (例えば特開昭 60-127382号公報、同62※50

\* (c) これらと共重合可能な他の単量体 0~80重量% [ただし (a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、表面に塗布してなることを特徴とするゴム物品。

【請求項2】 グラフト交叉剤 (II) が、以下の化学式【化1】

※-116633号公報、同63-66265号公報参照) や、アミノシロキサンとエボキシシロキサンとの混合物 (例えば特公昭48-17514号公報参照) や、アミノシロキサンとエボキシシランとの反応混合物 (例えば特公平 1-22390号公報参照) で表面処理したものでは、ウェザーストリップとして要求される防音性、滑り性などの特性を満足させるものではなかった。

【0005】また、従来から使用されている、有機溶剤に溶解したエボキシシロキサンとアミノシランとの反応生成物または混合物などは、適当な乳化剤によりエマルジョン化することができるが、これらのエマルジョンをコーティングしたウェザーストリップも、要求される特性を満足させるものではなかった。

【0006】また、一般にアミノシロキサンとエボキシシランからなるコーティング剤には、有機スズ化合物、有機チタン化合物などの縮合硬化反応触媒が配合されており、コーティング液のポットライフが短い、コーティング液を調製するために各成分を配合して高速攪拌するとゲルが生じやすい、配管内の閉塞が生じやすいなどの問題があり、改善が要求されていた。

【0007】またさらに、ウェザーストリップにコーティング剤を塗工する方法として、スプレーコート、ディップコート、フェルトコートなどが知られているが、従来のコーティング剤でディップコートを行なうと、コーティング剤の垂れが生じやすく、外観や耐摩耗性などが不十分となる場合があった。またスプレーコートでは、ノズルの閉塞などの問題があった。

## 【0008】

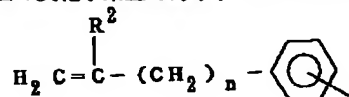
【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、塗装環境の安全性や衛生を損なうことのないポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、各種のゴム物品の表面に塗布して得られ、耐候性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性などの優れた特性を有するゴム物品、特にウェザーストリップとして有用なゴム物品を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のグラフト交叉基を含有するポリオルガノシロキサン系重合体の水分分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有する表面処理剤組成物が、各種のゴム物品特にウェザーストリップに、耐候性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性などに優れた被膜を形成し、しかもこれらの特性が長期間に亘って持続することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、オルガノシロキサン(I)にグラフト交叉剤(II)を、(I)成分と(II)成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)1~90重量部(固形分)の水分分散体の存在下に、(a)アルキル基の炭素数が1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b)エチレン系不飽和カルボン酸0.5~50重量%、および(c)これらと共重合可能な他の単量体0~80重量%〔ただし(a)+(b)+(c)=100重量%〕からなる単量体成分(IV)99~10重量部〔ただし、(III)+(IV)=100重量部〕を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、表面に塗布してなることを特徴とするゴム物品に関する。

【0011】本発明に使用されるオルガノシロキサン(I)は、一般式 $R^1_m SiO_{(4-m)/2}$  (式中、 $R^1$ は置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0~\*



(式中、 $R^2$ は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、nは0~12の整数を示す。)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物。

【0015】(2)一般式 $R^3_p SiO_{(3-p)/2}$  (式中、 $R^3$ はビニル基またはアリル基、pは0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0016】(3)一般式 $HSR^4 SiR^5_q O_{(3-q)/2}$  (式中、 $R^4$ は炭素数1~18の2価または3価の脂肪族飽和炭化水素基、 $R^5$ は脂肪族不飽和基を含有しない炭素数1~6の1価の炭化水素基であり、qは0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

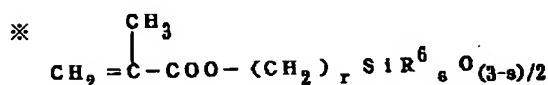
【0017】(4)以下の化学式  
【化3】

\* 3の整数を示す。)で表される構造単位を有するものであり、置換または非置換の1価の炭化水素基 $R^1$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、直鎖状、分岐状または環状構造を有するオルガノシロキサンを使用することができるが、特に環状構造を有するものの使用が好ましい。

【0012】このようなオルガノシロキサン(I)の具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物の他に、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサン(I)は、あらかじめ縮合(重縮合)された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10,000程度のポリオルガノシロキサンであっても良い。また、オルガノシロキサン(I)がそのようなポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていても良い。

【0013】次に、本発明で使用されるグラフト交叉剤(II)としては、次のものを挙げることができる。

【0014】(1)以下の化学式  
【化2】



(式中、 $R^6$ は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基であり、rは1~6の整数、sは0~2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0018】そして、これらのグラフト交叉剤(II)のうちで特に好ましいものは、前記(1)の不飽和基とアルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である。

【0019】この(1)グラフト交叉剤についてさらに詳述すると、前記化学式の $R^2$ としては、水素原子または炭素数1~6のアルキル基が挙げられるが、水素原子または炭素数1~2のアルキル基が好ましく、さらに水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、nは0~12の整数であり、より好ましくは0である。

※50 【0020】このような(1)グラフト交叉剤として

は、具体的にはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどの化合物単独の他、これらの混合物を挙げることができる。これらの中でも、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。これらの(1)グラフト交叉剤を用いることによりグラフト率の高い重合体が得られ、したがって本発明の目的とする特性に一段と優れたゴム物品が得られる。

【0021】以上記載した(1)~(4)のグラフト交叉剤(II)の使用割合は、前記オルガノシロキサン(I)成分と(II)成分との合計量に対して、0.02~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%である。グラフト交叉剤(II)の割合が0.02重量%未満では、得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)と後述する単量体成分(VI)とのグラフト重合において、高いグラフト率が得られず、その結果被膜としての十分な強度や密着力が得られない。 \*



(式中、 $R^7$  は炭素数6~30の1価の脂肪族炭化水素基、 $R^8$  は炭素数1~30の1価の脂肪族炭化水素基であり、 $n$ および $m$ はそれぞれ化合物中の全炭素数が6~30となるような整数を示す。)

ここで、(1)式および(2)式中の $R^7$  は、炭素数が6~30より好ましくは6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、ミリスル基、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などを挙げることができる。また、(3)式および(4)式中の $R^8$  は、炭素数が1~30より好ましくは6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えば $R^7$ と同様の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

【0026】(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、具体的にはヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェートなどを挙げることができる。また(3)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばヒドロキシテトラデカンスルホン酸が挙げられる。

\*方、グラフト交叉剤(II)の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤(II)の割合の増加とともに重合体が低分子量となり、その結果十分な被膜強度が得られない。

【0022】ポリオルガノシロキサン系重合体(III)を製造するには、例えばはじめにアニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤などの界面活性剤と、必要に応じて水酸化カリウムなどの触媒成分とを水に溶解し、次いで前記オルガノシロキサン(I)とグラフト交叉剤(II)とをそれぞれ攪拌しながら添加する。これをホモミキサー、コロイドミルあるいはラインミキサーなどの乳化機を用いて粗乳化し、さらに加圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーなどの乳化機を通して乳化することによりエマルジョンを得る。そして、第1の反応工程として、このエマルジョンを70~90℃で1~15時間保持し、次に第2の反応工程として、0~40℃で1~500時間保持することにより乳化重合を進め、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)が所望の重合度に到達した段階で重合を停止する。

【0023】重合の停止に際しては、界面活性剤としてアニオン系界面活性剤を用いた場合にはアルカリ性物質を加えて中和し、またカチオン系界面活性剤を用いた場合には酸性物質を加えて中和することにより重合を停止する。

【0024】このようなポリオルガノシロキサン系重合体(III)の製造において、アニオン系界面活性剤としては、下記の一般式(1)~(4)でそれぞれ表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、または不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物が好適に使用される。

【0025】

※ルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェートなどを挙げることができる。また(3)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばテトラデセンスルホン酸が挙げられ、(4)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばヒドロキシテトラデカンスルホン酸が挙げられる。

【0027】さらに、触媒作用の弱いアニオン系界面活性剤も、重合触媒と併用することで使用することができる。そのようなアニオン系界面活性剤としては、前記(1)式で表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(2)式で表される脂肪族水素サルフェート類、または(3)式および(4)式で表される不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物のナトリウム塩、カリウ



7

ム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、具体的にはオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、テトラデセスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

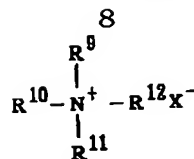
【0028】また、前記した(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤以外にも、例えばポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(13)セチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(6)ステアリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(4)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(4)オクチルフェニルエーテル硫酸アンモニウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルまたは塩、ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン(3)ステアリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(6)オクチルエーテルカルボン酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステルまたはその塩などの、1種または2種以上を使用することができるが、なんらこれらに限定されるものではない。

【0029】なお、前記アニオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサン重合触媒として使用される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物、塩素、硫酸、リン酸などの酸性触媒が好適に用いられるが、これらに限定されるものではなく、水の存在下で低分子量オルガノシロキサンを重合させることができる触媒であれば、いずれの触媒も使用することができる。

【0030】このようなアニオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量100重量部に対して、0.5~20重量部とし、特に0.5~10重量部とすることが好ましい。使用量が0.5重量部未満では、得られるエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に20重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量100重量部に対して、0.05~10重量部とすることが好ましい。さらにこのとき、水の使用量は、(I)成分および(II)成分の合計量100重量部に対して、通常50~500重量部、より好ましくは100~300重量部である。

【0031】また、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)の製造において、カチオン系界面活性剤としては、次の化学式

【化4】



(式中、 $R^9$  は炭素数6以上の1価の脂肪族炭化水素基、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ1価の有機基、 $X$ は水酸基、塩素原子または臭素原子を示す。)で表される第四級アンモニウム塩系界面活性剤が好適している。

【0032】ここで、 $R^9$  は炭素数が6以上、好ましくは8~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアリル基、ミリシル基、オレイル基、ヘキサデシル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などが挙げられる。また、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ はそれぞれ同種または異種の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、キセニル基、ナフチル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0033】このような第四級アンモニウム塩系界面活性剤としては、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0034】なお、このようなカチオン系界面活性剤は触媒作用が弱いので、重合触媒と併用することが好ましい。カチオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサンの重合触媒として使用される、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。

【0035】カチオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量100重量部に対して、0.5~50重量部とし、特に1~20重量部とすることが好ましい。使用量が0.5重量部未満では、得られるエマルジョンのカチオン性が不十分で、かつエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に50重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量100重量部に対して、0.05~10重量

部とすることが好ましい。

【0036】さらに、最終的に得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの安定性を向上させるために、ノニオン系界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で前記界面活性剤と併用し、乳化重合前または乳化重合後に使用しても良い。このようなノニオン系界面活性剤としては、HLB（親水性親油性バランス）が6～20のものの使用が好ましく、そのようなノニオン系界面活性剤として、例えばポリオキシエチレン (6)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン (7)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン (3)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(18)ノニルフェニルエーテル、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(E014)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール(E080)、ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油、モノラウリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン (6)ソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット、モノオレイン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノパルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(10)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(10)フィトステロール、ポリオキシエチレン(10)ポリオキシプロピレン (4)セチルエーテル、ポリオキシエチレン (5)ステアリルアミン、ポリオキシエチレン (8)ステアリルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレン (5)セチルエーテルリン酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】このようなノニオン系界面活性剤の使用量は、乳化重合前に併用する場合には、前記したアニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤 100重量部に対して、0～500重量部とすることが好ましい。使用量が500重量部を超えると、重合触媒としての活性を損なうので好ましくない。

【0038】このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは30,000～1,000,000、より好ましくは50,000～300,000である。平均分子量が30,000未満では、得られる被膜の強度が不十分であり、一方1,000,000を超えると被膜の密着性が低下する。

【0039】本発明のゴム物品に表面塗布される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体の存在下に、(a)アルキル基の炭素数が1～10のアクリル酸および/またはメタクリル酸（以下、(メタ)アクリル酸と示す。）アルキルエステル、(b)エチレン系不飽和カルボン酸、および(c)これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分(IV)

を重合することによって得られる。

【0040】ここで、単量体成分(IV)を構成する(a)アルキル基の炭素数が1～10の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸 i-プロピル、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸 i-ブチル、(メタ)アクリル酸 n-アミル、(メタ)アクリル酸 i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸 i-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(a)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、1種単独でもあるいは2種以上を併用することもできる。この(a)(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、得られるエマルジョンに弾性、強度、密着力を付与するために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分(IV)全体に対して19.5～99.5重量%、好ましくは30～99重量%、さらに好ましくは40～98重量%である。配合割合が19.5重量%未満では、弾性、強度および耐摩耗性に劣り、一方99.5重量%を超えると、重合系の安定性が劣り、また密着力なども低下して好ましくない。

【0041】また、単量体成分(IV)を構成する(b)エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばイタコン酸、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などが挙げられ、特に(メタ)アクリル酸の使用が好ましい。これらの(b)エチレン系不飽和カルボン酸は、1種単独でもあるいは2種以上を併用することもできる。この(b)エチレン系不飽和カルボン酸は、得られるエマルジョンの安定性と耐水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分(IV)全体に対して0.5～50重量%、好ましくは0.5～30重量%である。配合割合が0.5重量%未満では、得られるエマルジョンの安定性が低下して不十分となり、一方50重量%を超えると、耐水性に劣るものとなり好ましくない。

【0042】さらに、(c)これらと共重合可能な他の単量体としては、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエス

ル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 $\alpha$ -メチルスチレン、グリシジル（メタ）アクリレートなどの使用が好ましい。これらの（c）共重合可能な他の単量体は、1種

単独でもあるいは2種以上を併用することもできる。（c）共重合可能な他の単量体の配合割合は、単量体成分（IV）全体に対して0～80重量%、好ましくは20～60重量%であり、配合割合が80重量%を超えると、造膜性の低下、成膜後の変色、被膜の収縮などの問題が生じ好ましくない。

【0043】ポリオルガノシロキサン系重合体（III）の水性分散体の存在下で、前記単量体成分（IV）を重合する際の仕込み組成は、（III）成分が固形分換算で1～90重量部、好ましくは5～80重量部であり、（IV）成分が99～10重量部、好ましくは95～20重量部である。ただし、（III）成分と（IV）成分との合計が100重量部になるようにする。ポリオルガノシロキサン系重合体（III）が1重量部未満では、十分な耐水性、密着性、耐水性、耐熱性、密着性、凍結防止性、滑り性、耐磨耗性が得られず、一方90重量部を超えると、被膜としての十分な強度が得られず、また成膜性も悪化する。

【0044】なお、こうして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体のほか、グラフトされていない（共）重合体を含む〕のグラフト率は、通常5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上である。このように、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体とグラフトしなかった（共）重合体との間の界面接着力が増大し、成膜時に被膜として十分な強度が得られる。

【0045】本発明のゴム物品に塗布される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを製造するに際しては、ポリオルガノシロキサン系重合体（III）の水性分散体に、単量体成分（IV）を通常のラジカル重合法によってグラフト重合する方法が採られる。ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方／スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-

カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げることができ、特に過硫酸塩の使用が好ましい。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、単量体成分（IV）100重量部に対して、通常0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

【0046】このときのラジカル重合法は、乳化重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、公知の乳化剤、前記ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤などが使用される。ここで、乳化剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルカリエステルスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、あるいはポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルなどのノニオン系乳化剤の1種または2種以上を挙げることができる。乳化剤の使用量は、単量体成分（IV）に対して、通常0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の割合である。連鎖移動剤としては、ヒドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができ、単量体成分（IV）に対して、通常0.02～1重量%の割合で使用することができる。

【0047】また、乳化重合に際しては、前記したラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などの他に、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などが併用される。そして、単量体成分（IV）100重量部に対して、通常水を100～500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤などの前記範囲内の量を使用し、重合温度5～100℃、より好ましくは50～90℃、重合時間0.1～10時間の条件で乳化重合させる。なお、この乳化重合は、オルガノシロキサン（I）とグラフト交叉剤（II）との重縮合によって得られるポリオルガノシロキサン系重合体（III）を含有する水性分散体に、各単量体成分（IV）およびラジカル重合開始剤を直接加えることによって実施することが好ましい。

【0048】また、前記した各単量体成分（a）～（c）の添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法が採ることができる。さらに、得られるエマルジョンの重合転化率（反応率）は、99.5%以上であることが好ましい。またさらに、このような変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得るに際して、シード重合を採用する場合には、ポリオルガノシロキサン系重合体（II）をシード粒子とし、これに単量体成分（IV）を加えて乳化重合させれば良い。以上のようにして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に限定されないが、被膜の

弾性、強度や密着性から、好ましくは50,000～2,000,000、さらに好ましくは100,000～800,000である。平均分子量が50,000未満では、被膜の弾性、強度が不充分であり、一方2,000,000を超えると密着力が低下するので好ましくない。

【0049】さらに、本発明のゴム物品に塗布される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンにおいては、被膜に優れた耐熱性や表面の強度、耐候性を付与するために、エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体およびグラフトされていない(共)重合体を含む〕の示差熱分析計により測定されるガラス転移温度の最も高い値を、80℃以下とすることが好ましく、-60℃～+60℃とすることがより好ましい。この重合体のガラス転移温度は、単量体成分(IV)中の単量体の組成を調整することによって、適宜決定することができる。

【0050】また、この変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径は、30～800nmより好ましくは50～600nmの粒子が、全粒子の80重量%以上を占めるような粒子径分布を持つようにすることが望ましい。粒子径分布がこのような範囲にあるようにすると、造膜性が良くて系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスが取れるという効果がある。ここで、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径の調整は、界面活性剤の量、重合温度などを調整することにより容易に実施することができる。さらに、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの固形分濃度は、通常20～70重量%とし、好ましくは30～60重量%とする。

【0051】本発明のゴム物品において、表面に塗布する組成物は、前記した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有していれば良く、そのままあるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の材料を任意の割合で添加して得られる。

【0052】このような任意の成分としては、以下に示すものがあり、これらの1種または2種以上を0～99.9重量%の割合で添加することができる。

【0053】すなわち、添加成分としては、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの1種または2種以上の部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの1種または2種以上の部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチ

ル)-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンとの反応混合物；前記した特定の有機官能基を含有していない分子末端がアルキル基や水酸基で封鎖された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズラウレート、ジブチルチンラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンドパウダー、ガラスパウダー、セラミックパウダー、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルロースパウダー、テフロンパウダー、高級脂肪酸ビスアミド、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコン系パウダー、その他の合成樹脂パウダー；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアシルステアレート、ミリスチン酸オクチルデシル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリドなどの酸エステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール；パルミチン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；モルホリン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物および付加物、ジフェニルメタンジイソシ

アネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5- トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；グリオキサール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂のような樹脂系加工剤；エタノールなどの有機溶剤；水；前記例示した各種の界面活性剤などを挙げることができる。またその他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤などの添加剤を、必要に応じて配合しても良い。

【0054】このような任意の成分を添加するには、前記変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンと他の任意の成分とを単に均一に混合するか、あるいは変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、予めホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機または攪拌機で均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すれば良い。

【0055】本発明において、表面処理することができるゴム材料としては、天然ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム、イソプレン-イソブチレンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられる。これらのゴム材料からなるゴム物品の形態は、ソリッド状、スポンジ状などいずれの形態でも良い。また、このようなゴム物品の表面の処理には、前記した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを主体とした組成物を、ハケ塗り、スプレーコート、ロールコート、ディップコート、ナイフコートなどの方法により、ゴム物品の表面に塗布した後、室温あるいは加熱乾燥により被膜の硬化を行えば良い。硬化被膜の膜厚は、0.1~50 $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、より好ましくは0.5~15 $\mu\text{m}$ とする。

【0056】このように表面処理された本発明のゴム物品は、その処理された表面が耐摩耗性、平滑性に優れたものとなるので、自動車用ウェザーストリップ材料、O-リング、ガスケット、各種パッキンなどのシール材

料、ゴムホース材料として有用である。

【0057】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%を示す。

【0058】まず、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体およびアミノ官能基含有ポリジメチルシロキサンエマルジョンをそれぞれ製造した。

【0059】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aの製造) p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン 8.5部を混合したものを、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部を溶解したイオン交換水 150部中に加え、ホモミキサーで予備攪拌した後、加圧ホモジナイザーにより 300kgf/cm<sup>2</sup> の圧力で 2回通すことにより、乳化・分散させた。この分散体を、コンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら 85℃で 5時間加熱し、次いで 3時間かけて 5℃まで徐冷した後、さらに 5℃で 24時間冷却した。そして、得られた分散体を、10%炭酸ナトリウム水溶液により pH 7に中和して重合反応を停止させることで、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aを得た。

【0060】この水性分散体Aの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであった。また、この水性分散体Aをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 520,000であった。

【0061】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bの製造) 前記した水性分散体Aの製造において、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシランを使用せず、オクタメチルシクロテトラシロキサンを 100部使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bを得た。

【0062】この水性分散体Bの 105℃× 3時間での不揮発分は36.7%であり、平均粒子径は 262nmであった。また、この水性分散体Bをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 515,000であった。

【0063】(ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cの製造) 前記水性分散体Aの製造において、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部の代わりに、テトラデセンズルホン酸ナトリウム/ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム=75/25(重量比)混合物(ライオン株式会社製、リボランPJ-400) 2部と硫酸 0.4部を使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cを得た。

【0064】この水性分散体Cの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであった。

また、この水性分散体Cをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は520,000であった。

【0065】をそれぞれ製造した。

【0066】(アミノ官能基含有ポリジメチルシロキサンエマルジョンの製造) オクタメチルシクロテトラシロキサン 100部を、オクタデシルジメチルアンモニウムクロリド12.5部と水酸化カリウム 1部を溶解したイオン交換水 150部に加え、ホモミキサーで予備撹拌した後、加圧ホモジナイザーにより 300kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で2回通すことにより、乳化・分散させた。この分散体を、コンデンサー、窒素導入口および撹拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、撹拌混合しながら85℃で5時間加熱した後、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン 7.5部とオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド 1部との混合物を加え、50℃で3時間撹拌を続けた。その後、酢酸を加えてpH 7に中和して重合反応を停止させることで、アミノ官能基含有ポリジメチルシロキサンエマルジョンを得た。このエマルジョンの105℃×3時間での不揮発分は40.2%であり、平均粒子径は285nmであった。

【0067】実施例1~5、比較例1~5

コンデンサー、窒素導入口および撹拌機を備えたセパラブルフラスコに、前記ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCの所定量、イオン交換水70部および過硫酸カリウム 0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表1および表2に示すビニル系単量体を撹拌混合してプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で2時間撹拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH 7に調整し、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得た。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCと各ビニル系単量体の仕込み量は、表1および表2にそれぞれ示す通りである。また、表1および表2における\*1)~\*4)は、それぞれ以下の化合物を示すものである。

【0068】\*1) nBA=アクリル酸n-ブチル

\*2) MMA=メタクリル酸メチル

\*3) ST=スチレン

\*4) AA=アクリル酸

比較例6

実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水70部および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。別容器で、イ

オン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表2に示すビニル系単量体を撹拌混合してプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で2時間撹拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH 7に調整した。得られた共重合体エマルジョンと前記したポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aとを混合した。なお、各ビニル系単量体の仕込み量およびポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aの混合量は、表2に示す通りである。

【0069】次いで、実施例1~5および比較例1~6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価を、それぞれ下記にしたが行なった。評価結果を、表1および表2にそれぞれ示す。

【0070】〔変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価方法〕

(1) ガラス転移温度

試料約5gをガラス板に薄く引き伸ばし、25℃で7日間乾燥させて、ポリマーフィルムを得た。そして、得られた乾燥フィルムについて、理学電気(株)製の示差走査熱量分析計(DSC)を用い、次の条件でガラス転移温度(Tg)を測定した。

【0071】

条件 ; 昇温速度20℃/分

雰囲気 ; 窒素ガス

試料量 ; 20mg

(2) グラフト率

グラフト重合生成物の一定量(X)をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、未グラフト(グラフトしていない)重合体を溶解させる。次いで、遠心分離機を用い回転数23,000rpmで30分間遠心分離し、不溶分(グラフト重合体)を得る。そして、この不溶分を真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥させた後、不溶分重量(Y)を測定し、次式によりグラフト率を算出する。

【0072】グラフト率[%] =  $\frac{(Y) - [(X) \times (\text{グラフト重合生成物中の(III)成分分率} )]}{(X) \times (\text{グラフト重合生成物中の(III)成分分率})} \times 100$

(3) 粒子径

大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000s/3100を用いて、試料の粒子径を測定した。

【0073】試験例

次に、実施例1~5、比較例1~6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いて、以下の組成の表面処理剤組成物を調製した。

【0074】実施例、比較例で得られた



19	20
ポリオルガノシロキサン系エマルジョン	25 (部)
アミノ官能基含有ポリジメチルシロキサンエマルジョン	25
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5
真球状ポリメチルシルセスキオキサン微粉末 (平均粒径 2 $\mu$ m)	5
イオン交換水	40

次いで、こうして得られた表面処理剤組成物について、評価試験を下記にしたがって行なった。それらの試験結果を、表1および表2に併せて示す。

\* 方法] まずゴム物品として、以下の配合組成からなるEPDMゴムスポンジを用意した。

【0076】

【0075】(ゴム物品の表面処理剤組成物の評価試験\*

EPDM	120 (部)
FEFカーボン	30
SRFカーボン	50
パラフィンオイル	40
脂肪酸処理軽炭酸カルシウム	35
ステアリン酸	1
加工助剤	2
PEG4000	1
吸湿剤	5
加硫促進剤	
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	2.5
2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩	0.5
ジベンゾチアジリジサルファイド	0.7
ジメチルジチオカルバミン酸テルル	0.5
イオウ	1.8
発泡剤4,4'-オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドラジド)	2.5

次いで、このEPDMゴムスポンジ基材の表面に、実施例および比較例で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンから調製されたコーティング液(表面処理剤組成物)の適量をフェルトを用いて塗布し、150℃で2分間加熱して硬化させることで、コーティング処理を行なった。これを室温で1日間放置した後、以下の試験項目について評価試験を実施した。

【0077】(1)塗布性

コーティング処理した後の基材上の被膜の状態を観察し、次に示すように評価した。

【0078】○ … ムラがなく、均一な塗膜を有する。

【0079】△ … 少しムラはあるが、全面に塗布されている。

【0080】× … ハジキやムラがある。

【0081】(2)外観

コーティング前の基材と光沢を比べ、次に示すように評価した。

【0082】○ … 光沢がなく、良好な艶消し状態を示す。

【0083】△ … 少し光沢があるが、処理前より艶消し状態を示す。

【0084】× … 光沢を有し、艶消しは不充分。

【0085】(3)密着性

基材上の被膜を指で強くしごき、表面状態から次に示す※50

※ように評価した。

【0086】○ … 脱落などがなく、優れた密着性を示す。

【0087】△ … わずかに脱落またはくもりが生じる。

【0088】× … 脱落あり。

【0089】(4)ポットライフ

コーティング液を調製後、経時による増粘またはゲルの発生を観察し、次にように評価した。

【0090】○ … 1日後も著しい増粘またはゲルの発生が見られない。

【0091】△ … 1時間後に著しい増粘またはゲルが発生する。

【0092】× … 調製時にゲルが発生。

【0093】(5)摩擦係数(滑り性)

コーティング処理した基材から、長さ50mm×幅5mmの試料を採取し、鉄板上に平行に2本の試料を貼り付け、ガラス面上を1kg荷重を加えて長さ方向に引っ張り、ガラス面に対する摩擦抵抗(摩擦係数)を測定し、次に示すように評価した。○ … 摩擦係数1.0未満(摩擦抵抗が少なく、良好な滑り性を示す。)

△ … 摩擦係数1.0~1.5(わずかに抵抗があるが、処理前より滑り性を示す)

× … 摩擦係数1.5以上(抵抗が大きく、滑り性は不十分。)

## (6) 耐摩耗性

コーティング処理した基材に、塗装板により 2mm 圧縮をして微震動を加え、基材の表面状態を観察し、次に示すように評価した。

【0094】○ … 微震動を30万回加えても、表面状態は良好である。

【0095】△ … 微震動20万～30万回で摩耗して、基材が露出する。

【0096】× … 微震動20万回未満で摩耗して、基材が露出する。

## 【0097】(7) 凍結防止性

コーティング処理した基材表面に、水を垂らして金属板にて圧縮を加え、-10℃雰囲気中に1時間放置後、金属板を真上に垂直に引っ張り、そのときの凍結力を測定し、次に示すように評価した。

【0098】○ … 凍結力 2.0N/cm 未満（凍結防止性が良好である。）

△ … 凍結力 2.0～5.0N/cm（わずかに凍結が見られる。）

× … 凍結力 5.0N/cm 以上（かなり凍結している。）

## (8) 耐水性

コーティング処理した基材を、40℃温水中に24時間浸漬させた後の表面状態を観察し、次に示すように評価した。

10 【0099】○ … 浸漬前と変化なく、良好な耐水性を有する。

【0100】△ … わずかにくもりが生じる。

【0101】× … 著しいくもりや脱落がある。

【0102】

【表1】



	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
<b>【配合組成】 (部)</b>					
(III)成分					
水性分散体A	100	100	100	10	—
水性分散体B	—	—	—	—	—
水性分散体C	—	—	—	—	100
(IV) 成分					
nBA *1)	50	50	50	50	50
MMA *2)	20	0	10	20	20
ST *3)	28	48	30	28	28
AA *4)	2	2	10	2	2
<b>【エマルジョンの精製】</b>					
Tg (°C)	10	10	10	10	10
グラフト率 (%)	85	76	75	62	86
平均粒子径 (nm)	290	260	260	250	290
<b>【超親水性の試験】</b>					
塗布性	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	○
ポットライフ	○	○	○	○	○
摩擦係数	○	○	○	○	○
耐磨耗性	○	○	○	○	○
凍結防止性	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○

【表2】

25

26

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
<b>【配合組成】 (部)</b>						
(III)成分						(混合)
水性分散体A	100	100	0.5	2000	0	100
水性分散体B	—	—	—	—	100	0
(IV) 成分						
nBA *1)	13	40	50	50	50	50
MMA *2)	0	0	20	20	20	20
ST *3)	85	0	28	28	28	28
AA *4)	2	60	2	2	2	2
<b>【エマルジョンの諸値】</b>						
Tg (°C)	70	20	10	10	10	10
グラフト率 (%)	62	42	7	99	3	0
平均粒子径 (nm)	240	200	280	260	220	210
<b>【被膜形成時の諸値】</b>						
塗布性	○	○	○	×	△	△
外 観	○	○	○	△	△	△
密着性	×	○	×	×	×	×
ポットライフ	○	○	○	○	○	○
摩擦係数	△	○	×	○	○	○
耐 磨 耗 性	×	○	×	○	×	×
凍 結 防 止 性	○	○	×	○	○	○
耐 水 性	○	×	×	△	△	△

表1から明らかなように、実施例1～5は、本発明の範囲の変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いた例であり、本発明の目的とする表面処理されたゴム物品が得られている。

【0103】これに対して、表2から明らかなように、比較例1においては、単量体成分(IV)を構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本発明の範囲に満たず、被膜の強度、弾性および密着性に劣り、その結果耐摩耗性にも劣っている。比較例2においては、単量体成分(IV)を構成するエチレン系不飽和カルボン酸の使用量が、本発明の範囲を超えており、被膜の耐水性に劣っている。比較例3においては、各単量体成分(IV)の使用量がそれぞれ本発明の範囲を超えており、得られる被膜が密着性、滑り性、耐摩耗性、凍結防止性、耐水性に劣っている。比較例4においては、各単量体成分(IV)の使用量が本発明の範囲未満となってお

り、塗布性、成膜性に劣り油状の被膜しか得られず、結果的に密着性に劣っている。比較例5においては、配合組成にグラフト交叉剤(II)を含まず、また比較例6においては、ビニル系単量体の共重合エマルジョンとポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体とを混合しているので、いずれの例においてもグラフト率が低く、被膜の強度と密着性に劣り、その結果耐摩耗性にも劣っている。

【0104】

【発明の効果】以上の記載から明らかなように、本発明のゴム物品に使用される表面処理剤組成物は、特定のグラフト交叉基を含有したポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有しているので、塗装環境の火気に対する安全性や衛生を損なうことなく、各種のゴム物品に、耐候

性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結防止性、滑り性および耐摩耗性などに優れた被膜を形成することができる。しかも、これらの物性が長期間に亘って持続するという特徴があり、産業上極めて有用である。

【0105】また、本発明の表面処理されたゴム物品は、耐候性、耐水性、耐熱性、防音性、非固着性、凍結

防止性、滑り性および耐摩耗性などの優れた特性を有し、自動車用ウェザーストリップ材料、Ｏーリング、ガスケット、各種パッキンなどのシール材料、ゴムホース材料など、特に自動車用ウェザーストリップ材料として有用である。

【0106】